

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНОГО АЭРОГЕЛЯ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ГРАФЕНА

Т.С. Кузнецова, А.Е. Бураков, Т.В. Пасько, И.В. Буракова, Т.П. Дьячкова, А.Е. Меметова

Татьяна Сергеевна Кузнецова (ORCID 0000-0001-6508-2092), Александр Евгеньевич Бураков (ORCID 0000-0003-4871-3504), Татьяна Владимировна Пасько (ORCID 0000-0002-5884-3823), Ирина Владимировна Буракова (ORCID 0000-0003-0850-9365)*, Татьяна Петровна Дьячкова (ORCID 0000-0002-4884-5171), Анастасия Евгеньевна Меметова (ORCID 0000-0002-1036-7389)

Кафедра Техника и технологии производства нанопродуктов, Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106/5, пом. 2, Тамбов, Российская Федерация, 392000

E-mail: kuznetsova-t-s@yandex.ru, m-alex1983@yandex.ru, tpasko@yandex.ru, iris_tamb68@mail.ru*, mashtatpetr@mail.ru, anastasia.90k@mail.ru

В статье представлена технология получения нанокompозитного аэрогеля на основе окисленных углеродных нанотрубок (о-УНТ) и восстановленного оксида графена (в-ОГ), модифицированных полианилином и фенолформальдегидной смолой. Получение аэрогеля осуществлялось в автоклаве высокого давления в среде сверхкритического флюида – изопропанола. Комплексная диагностика синтезированного нанокompозита осуществлялась методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния. Параметры пористого пространства оценивали по адсорбции азота. Полученные электронные изображения свидетельствуют о том, что УНТ выступают в качестве структурообразователя, препятствуя агрегации графеновых листов. Также следует отметить, что в образцах обнаружены частицы полианилина сферической формы. Установлено, что нанокompозитный аэрогель является мезопористым материалом с удельной поверхностью 289 м²/г. Проведено сравнение инфракрасных и Раман-спектров, а также рентгеновских дифрактограмм исходных материалов со спектрами аэрогеля. Согласно полученным результатам, нанокompозит содержит совмещенные пики всех исходных материалов. После сушки в среде сверхкритического изопропанола сохраняется упорядоченная структура углеродного каркаса. Электроннодонорные кислород- и азотсодержащие группы, которые идентифицируются по данным инфракрасной спектроскопии в составе композита, могут являться активными центрами для адсорбции ионов тяжелых металлов благодаря возможности формирования координационных связей. Сорбционная способность материала оценивалась на примере сорбции ионов тяжелых металлов, а именно – свинца, из модельных водных растворов. Для определения времени сорбции и механизма поглощения были проведены кинетические исследования адсорбции в ограниченном объеме. Обнаружено, что 99% загрязнителя сорбируется в первые 15 мин с достижением адсорбционной емкости равной 350 мг/г. С помощью моделей псевдо-первого и – второго порядка, модели Еловича и внутридиффузионных моделей установлен предполагаемый механизм адсорбции.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, оксид графена, полианилин, фенолформальдегидная смола, сверхкритический флюид, нанокompозитный аэрогель, адсорбция, свинец, кинетика

Для цитирования:

Кузнецова Т.С., Бураков А.Е., Пасько Т.В., Буракова И.В., Дьячкова Т.П., Меметова А.Е. Физико-химические и сорбционные свойства нанокompозитного аэрогеля на основе модифицированных углеродных нанотрубок и графена. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 3. С. 66–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6726.

For citation:

Kuznetsova T.S., Burakov A.E., Pasko T.V., Burakova I.V., Dyachkova T.P., Memetova A.E. Physico-chemical and sorption properties of nanocomposite aerogels based on modified carbon nanotubes and graphene. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 3. P. 66–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6726.

**PHYSICO-CHEMICAL AND SORPTION PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE
AEROGELS BASED ON MODIFIED CARBON NANOTUBES
AND GRAPHENE**

T.S. Kuznetsova, A.E. Burakov, T.V. Pasko, I.V. Burakova, T.P. Dyachkova, A.E. Memetova

Tatyana S. Kuznetsova (ORCID 0000-0001-6508-2092), Alexander E. Burakov (ORCID 0000-0003-4871-3504), Tatyana V. Pasko (ORCID 0000-0002-5884-3823), Irina V. Burakova (ORCID 0000-0003-0850-9365)*, Tatyana P. Dyachkova (ORCID 0000-0002-4884-5171), Anastasia E. Memetova (ORCID 0000-0002-1036-7389)

Department of the Equipment and Technologies of Nanoproduct Manufacture, Tambov State Technical University, Sovetskaya st., Bld. 2, 106/5, Tambov, 392000, Russia

E-mail: kuznetsova-t-s@yandex.ru, m-alex1983@yandex.ru, tpasko@yandex.ru, iris_tamb68@mail.ru*, mashtatpetr@mail.ru, anastasia.90k@mail.ru

The paper presents the technology for obtaining nanocomposite aerogels based on oxidized carbon nanotubes (o-CNTs) and reduced graphene oxide (r-GO) modified with polyaniline and phenoldehyde resin. Aerogel was obtained in high-pressure autoclave among supercritical fluid - isopropanol. The complex diagnostic of synthesized nanocomposite was carried out by the methods of scanning and transmission electron microscopy, infrared spectroscopy, X-ray diffractometry, Raman spectroscopy. The parameters of the porous space were evaluated by adsorption of nitrogen. The resulting electron images indicate that the CNTs was as structural formers, concentrating on their surface graphene sheets. It should also be noted that in the samples, particles of spherical polyaniline were found. It was established that nanocomposite aerogel is a mesoporous material with a specific surface of 289 m²/g. A comparison of infrared and Raman spectra, as well as X-ray diffractograms of the initial materials with aerogel spectra was carried out. According to the results, the nanocomposite contains combined peaks of all source materials. After drying in the supercritical isopropanol media, the ordered structure of the carbon frame is preserved. Electronodonic oxygen and nitrogen-containing groups, which are identified according to the IR spectroscopy as part of the composite, can be active centers for adsorption of heavy metals due to the possibility of the formation of coordination bonds. The nanocomposite sorption activity was evaluated by the example of the heavy metals sorption, namely lead, from model aqueous solutions. To determine the contact time and the absorption mechanism, kinetic studies of adsorption were carried out in a limited volume. It was found that 99% of the pollutant was sorbed in the first 15 min with an achievement of the adsorption capacity of 350 mg/g. Using of pseudo-first and second-order models, the Elovich model and intra-particle diffusion models the adsorption mechanism were offered.

Key words: carbon nanotubes, graphene oxide, polyanilin, phenol-formaldehyde resin, supercritical fluid, nanocomposite aerogel, adsorption, lead, kinetics

ВВЕДЕНИЕ

Современный уровень научных знаний в области высокотехнологичного материаловедения позволяет реализовать целенаправленный синтез функциональных продуктов, обладающих комплексом наиболее важных для конкретного применения свойств. В частности, для решения задач экологической безопасности, связанных с качественной очисткой водных сред от различных загрязнителей, в настоящее время активно используются инновационные графеновые наноматериалы и наноккомпозиты на их основе, которые благодаря высокой управляемости свойствами и структурой в процессе синтеза, большой площади поверхности, регулируемому химическому составу, малой агрес-

сивности, наличию поверхностных функциональных групп и т.д., демонстрируют гораздо большую адсорбционную эффективность, чем у традиционных адсорбентов, таких как оксид железа, цеолит, диоксид кремния, диоксид титана, активированный уголь [1].

За последнее время опубликовано множество работ, посвященных адсорбционным свойствам углеродных нанотрубок (УНТ). Важнейшей особенностью углеродных нанотрубок являются их уникальные сорбционные характеристики [2, 3], зависящие от чистоты, пористости, удельной поверхности, наличия и количества функциональных групп, плотности активных центров, типа УНТ и т.д. Их пустотелые и закапсулированные структуры, большая концентрация специфических по-

верхностных областей и наличие кислород- и азотсодержащих функциональных групп (-COOH, -OH и -NH₂) делает УНТ практически совершенным сорбционным материалом для удаления органических и неорганических загрязнителей из водных сред [4].

Основными движущими силами адсорбции загрязняющих веществ на УНТ являются π - π -взаимодействия, гидрофобные взаимодействия, электростатические взаимодействия и перенос заряда [5, 6].

Тем не менее, нативные УНТ имеют некоторые недостатки – плохо взаимодействуют со многими растворителями, имеют ограниченное количество определенных функциональных групп на поверхности, в частности, для присоединения ионов металлов. Эти недостатки можно устранить окислением, так как оно позволяет существенно увеличить количество гидроксильных, карбоксильных и карбонильных групп на наружной поверхности, тем самым повышая растворимость в водных растворах и формируя химически связанные кислородсодержащие радикалы.

Однако, еще более высокую адсорбционную способность, чем УНТ, имеет углеродный материал – оксид графена (ОГ), из-за уникальной морфологии которого обе стороны графеновой плоскости доступны для адсорбции загрязнителя, что способствует быстрейшему установлению сорбционного равновесия за счет более активного элюирования адсорбтива [7]. Потенциальное применение ОГ в аналитической химии в качестве твердого сорбента для предварительного концентрирования микроэлементов и очистки от загрязнений ионами тяжелых металлов обусловлено его максимальной адсорбционной способностью, которая намного выше, чем у любого из представленных в настоящее время сорбентов. Эти результаты обусловлены большой площадью поверхности ОГ и высокой емкостью кислородсодержащих функциональных групп. Количество кислорода в ОГ может достигать 30% масс., в то время как концентрация кислорода в окисленных углеродных нанотрубках обычно не превышает 5% масс. Между функциональными группами на поверхности ОГ и ионами металлов могут образовываться координационные связи [8].

Однако оксид графена основную часть адсорбционных взаимодействий реализует за счет электростатического механизма на поверхности частиц, что делает его адсорбентом с лимитированным количеством активных сорбционных центров и ограничивает его использование, в частности, в

водных средах с высокой концентрацией поллютанта при постоянном количестве сорбента.

Еще одним существенным недостатком оксида графена является его гидрофильность, в частности, осложняющая его отделение и удаление после стадии адсорбции [9]. Получение некой промышленной товарной формы многофункционального сорбента на основе ОГ также затруднено, поскольку максимальные сорбционные характеристики он демонстрирует в виде водной суспензии.

Как было сказано выше, наноллисты ОГ «покрыты» такими кислородсодержащими функциональными группами, как гидроксильные (-OH) и эпоксидные (C-O-C), на краях листов присутствует также небольшое количество карбонильных (C=O) и карбоксильных (-COOH) групп. При восстановлении оксида графена (в-ОГ) получается графеноподобный материал, приближенный по своим свойствам к графену, обладающий уникальной гидрофобной структурой, а также большой площадью поверхности, уникальными физико-химическими свойствами и высокой поверхностной функциональностью.

Наноккомпозиты на основе углерода или наногибриды с более широкими и контролируемыми функциями также привлекают внимание для экологических приложений. Научные и технологические исследования направлены на решение проблем долговечности, функциональности и производительности передовых наноматериалов, которые приобретают все большее значение в экологических приложениях.

Аэрогели (графен/УНТ) имеют высокопористую структуру и большую удельную площадь поверхности, что увеличивает их привлекательность как адсорбентов [10, 11]. Однако чистые аэрогели УНТ и аэрогели графена демонстрируют слабую эластичность, тогда как композит аэрогеля графен/УНТ обладает превосходными механическими свойствами [12]. Включение УНТ в графеновые аэрогели улучшает адсорбционный потенциал наноггибрида более чем в 100 раз по сравнению с графеновым аэрогелем [13]. Ли и др. [14] использовали наноггибридный аэрогель графен/УНТ для удаления органических загрязнителей из сточных вод. В наноггибриде УНТ связывались с графеновым аэрогелем, и площадь поверхности увеличивалась на 57%. Наноггибридный аэрогель графен/УНТ успешно адсорбировал катионные красители (кристаллический фиолетовый (КФ) и метиленовый синий (МС)) и анионные красители (конго красный (КК) и метиловый оранжевый (МО)) с адсорбционной емкостью 575, 626, 560 и 532 мг/г, соответственно, главным образом через π - π и Ван-

дер-ваальсовы взаимодействия. Таким образом, наногибридные аэрогели способствуют эффективной адсорбции положительно и отрицательно заряженных загрязнителей воды [15].

Наноматериалы на основе углерода, такие как ОГ, в-ОГ, УНТ, могут быть функционализированы различными биополимерами, включая полиакриламид, камедь, целлюлозу, полидопамин, поливиниловый спирт, полианилин (ПАНИ) и др., и найти применение в очистке воды [16-22].

В работе предложено синтезировать композитный наноструктурный материал, представляющий собой комплексную систему, основными элементами которой являются наночастицы в-ОГ, окисленные УНТ (о-УНТ) и полианилин, используемую в качестве целевого связующего фенолформальдегидную смолу (ФФС). Она может являться эффективным модифицирующим агентом и связующим, благодаря применению которой, в частности, придается растворимость полианилину в воде, что может быть использовано для дальнейшего использования полимера при изготовлении различных композиционных материалов [23].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На начальной стадии получения разрабатываемый материал представляет собой гидрогель. Синтез гидрогеля проводится при комнатной температуре без предварительной подготовки исходных материалов. Исходными веществами являются водная паста полианилина (с содержанием сухого ПАНИ-основания - 11%), окисленные УНТ (получены путем окисления раствором гипохлорита натрия УНТ «Гаунит-М», в виде водной пасты с массовым содержанием 11,48% сухого вещества, производства ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов), восстановленный оксид графена (получен путем восстановления аскорбиновой кислотой оксида графена, в виде водной пасты с массовым содержанием 2,42% сухого вещества) производства ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов), а также резольная водорастворимая фенолформальдегидная смола «Фенотам-GR-326» с содержанием 50% сухого вещества.

Водные пасты веществ и ФФС берутся в количестве, соответствующем 1 г по сухому веществу, смешиваются в соотношении 1:1:1 в дистиллированной воде. Далее смесь подвергается обработке ультразвуком в течение 1 ч (частота $22 \pm 0,4$ кГц) для разрушения агрегатов частиц и равномерного распределения компонентов смеси. Затем в полученный коллоид добавляется 25 мл 9% уксусной кислоты для коагуляции раствора. Смесь выдерживается в течение 1 ч для завершения коагуляции, а затем фильтруется на микрофильтре и

промывается дистиллированной водой для удаления побочных продуктов реакции. Избыток влаги удаляется с помощью вакуумного фильтра в течение нескольких минут.

Для сохранения пористой структуры геля на конечной стадии получения материал был высушен в сверхкритических условиях. В качестве сверхкритического флюида (СКФ) применялся изопропиловый спирт, который является нетоксичным и универсальным восстановителем с параметрами температуры и давления перехода в СКФ 235,3 °С и 4,82 МПа. Процесс сушки включает замену воды на органический растворитель, загрузку материала в автоклав, добавление необходимого количества органического растворителя для заполнения всего объема реактора сверхкритической фазой, продувку реактора инертным газом для удаления кислорода воздуха, достижение сверхкритических условий, выпуск паров растворителя из аппарата, продувку реактора инертным газом. После снижения давления и охлаждения извлекается сухой аэрогель.

Для определения физико-химических свойств аэрогеля применялись следующие методы: рентгенофазовый анализ с использованием рентгеновского дифрактометра Thermo Scientific ARL Equinox 1000 (TechTrend Science Co., Ltd., Тайвань); анализ удельной поверхности, объема и размера пор по адсорбции азота при 77 К с помощью автоматического анализатора Autosorb iQ (Quantachrome Instruments, Флорида, США); метод спектроскопии комбинационного рассеяния на приборе DXR Raman Microscope (Thermo Scientific Instruments Group, Уолтем, США); ИК-спектроскопия с помощью ИК-Фурье-спектрометра Jasco FT/IR 6700 (Jasco International Co., Ltd., Япония); сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) (MERLIN (Carl Zeiss, Йена, Германия) (НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы», г. Тамбов) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) (JEM-2010 instrument (JEOL Ltd., Токио, Япония) (Лаборатория электронной микроскопии, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Троицк, Московская обл.).

Для определения оптимального времени сорбции ионов свинца на синтезированном аэрогеле была исследована кинетика сорбции в ограниченном объеме. Навески сорбента массой 0,005 г помещали в пробирки с 30 мл модельного раствора с исходной концентрацией свинца C_0 (мг/л) = 100 мг/л при pH = 6. Отбор проб проводили в точках 5, 10,

15, 30 и 60 мин. Затем раствор фильтровали (мелкопористая, плотная фильтровальная бумага «Синяя лента» с примерным размером пор 2-3 мкм) для отделения твердой фазы, и измеряли равновесную концентрацию свинца в растворе с использованием энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (спектрометр ARLQuant ThermoScientific, ThermoScientific, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены СЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения аэрогеля, которые позволяют сделать вывод, что о-УНТ выступают в роли структурообразователя, препятствующего агрегации графеновых листов. Углеродные нанотрубки и частицы ПАНИ хаотично распределены по поверхности графеновых плоскостей.

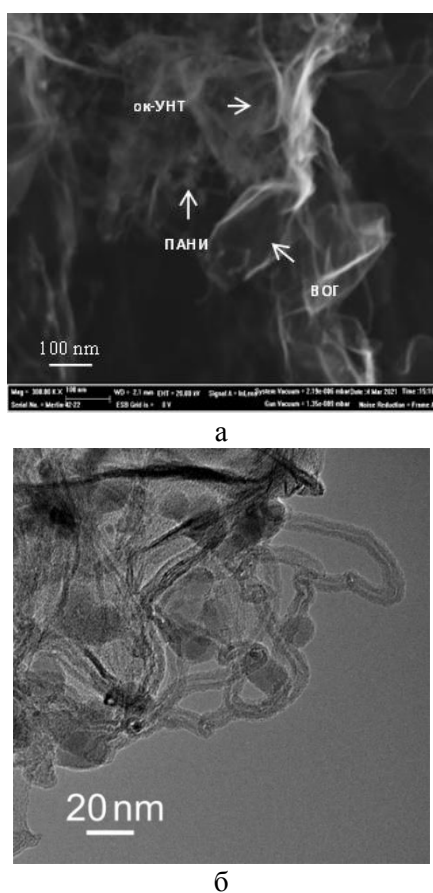


Рис. 1. СЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения аэрогеля
Fig. 1. SEM (a) and TEM (b) images of the aerogel

Распределение пор по размеру и изотермы адсорбции азота для аэрогеля представлены на рис. 2.

Согласно полученным данным (рис. 2) для аэрогеля объем мезопор преобладает над объемом микропор. При этом величина удельной поверхности по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) составила $289 \text{ м}^2/\text{г}$, по методу теории функционала

плотности (DFT) – $228 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор по DFT – $0,316 \text{ см}^3/\text{г}$, объем микропор – $0,062 \text{ см}^3/\text{г}$, объем мезопор – $0,258 \text{ см}^3/\text{г}$. Адсорбция на мезопористых поверхностях протекает в основном по механизму капиллярной конденсации. Изотерма адсорбции на пористых адсорбентах в случае капиллярной конденсации имеет своеобразную петлю (рис. 2, б), характеризующую гистерезис. Адсорбционное поведение в мезопорах определяется полимолекулярным механизмом, а также взаимодействиями между молекулами в конденсированном состоянии [24].

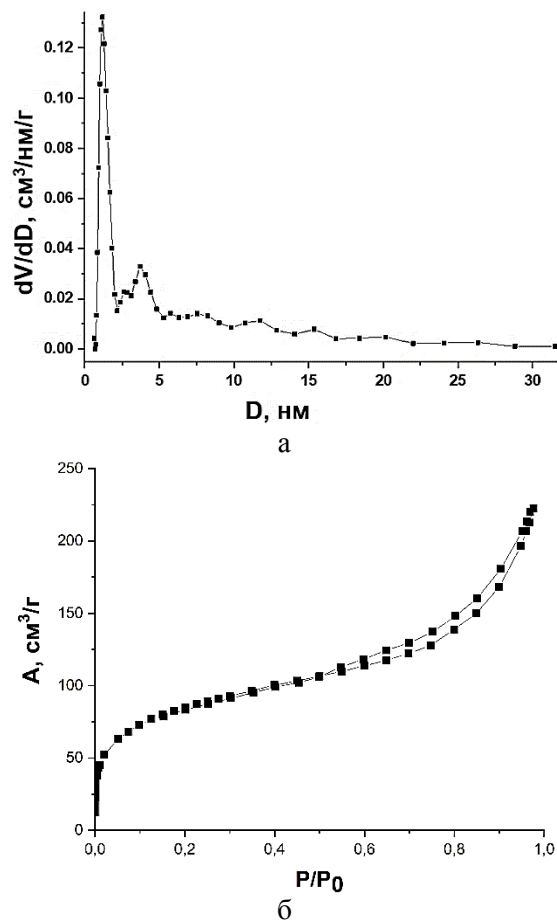


Рис. 2. Распределение пор (а) и изотермы адсорбции аэрогеля (б)
Fig. 2. Pore size distribution (a) and adsorption isotherms (b) of the aerogel

На рис. 3 представлены дифрактограммы исходных веществ. Для о-УНТ наблюдаются три пика $2\theta = 25,41^\circ; 42,40^\circ; 77,81^\circ$. Для полианилина наблюдаются два пика $2\theta = 19,11^\circ$ и небольшое гало при $42,63^\circ$. Для в-ОГ наблюдаются три пика $2\theta = 24,88^\circ; 42,10^\circ; 77,24^\circ$. Как видно из представленных дифрактограмм (рис. 3), композит, включающий в-ОГ, о-УНТ и полианилин представляет собой материал, имеющий слоистую структуру с межслоевым расстоянием, близким к межслоевому расстоянию графеновых слоев в графите.

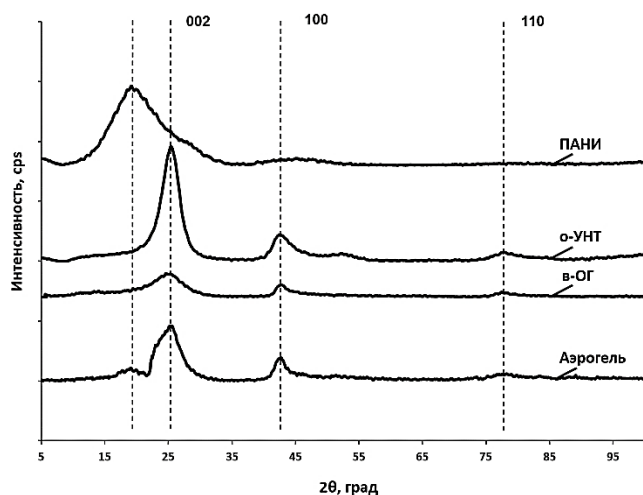


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы исходных веществ и аэрогеля

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the initial materials and aerogel

Как видно из данных табл. 1, после сушки в среде сверхкритического изопропанола сохраняется упорядоченная структура углеродного каркаса. В табл. 1 представлены значения межплоскостных расстояний (d) для исходных материалов и аэрогеля, а также их относительная интенсивность.

Спектр полианилина, представленный на рис. 4, соответствует спектру типичной эмеральдиновой основной формы ПАНИ. Интенсивная полоса при 1595 см^{-1} и относительно узкая при 1166 см^{-1} обусловлены валентными и деформационными колебаниями связей С-С в хиноидном кольце, соответственно. Доминирующий в спектре пик при 1470 см^{-1} и достаточно хорошо выраженный пик при 1218 см^{-1} связаны с наличием связей С-N. Ряд полос при $840, 780$ и 747 см^{-1} обусловлен колебаниями связей в замещенных ароматических кольцах, в т.ч. в феназиноподобных фрагментах. Две полосы при 525 и 416 см^{-1} относятся к внеплоскостным деформациям бензольного кольца [25].

Спектр комбинационного рассеяния УНТ и в-ОГ (рис. 4) имеет типичный для углеродных наноматериалов вид. На нем присутствуют две характерные моды: G ($1500\text{-}1600 \text{ см}^{-1}$), обусловленная колебаниями атомов углерода в плоскости графенового слоя в решетке нанотрубки в состоянии sp^2 -гибридизации, и D ($1250\text{-}1450 \text{ см}^{-1}$), связанная с наличием атомов углерода в состоянии sp^3 -гибридизации, возникающем при появлении топологических дефектов в графеновых слоях, или связанных с наличием частиц аморфного углерода [26].

Таблица 1

Параметры кристаллической структуры исходных материалов и аэрогеля
Table 1. The crystal structure parameters of the initial materials and aerogel

Материал	Межплоскостное расстояние (d) для угла 2θ в области 19° , Å	Межплоскостное расстояние (d) для угла 2θ в области 25° , Å	Межплоскостное расстояние (d) для угла 2θ в области 42° , Å	Межплоскостное расстояние (d) для угла 2θ в области 77° , Å
о-УНТ		3,50 ($25,41^\circ$)	2,13 ($42,40^\circ$)	1,23 ($77,81^\circ$)
ПАНИ	4,64 ($19,11^\circ$)		2,12 ($42,63^\circ$)	
в-ОГ		3,58 ($24,88^\circ$)	2,15 ($42,10^\circ$)	1,23 ($77,24^\circ$)
Аэрогель	4,63 ($19,11^\circ$)	3,49 ($25,49^\circ$)	2,12 ($42,61^\circ$)	1,22 ($78,44^\circ$)

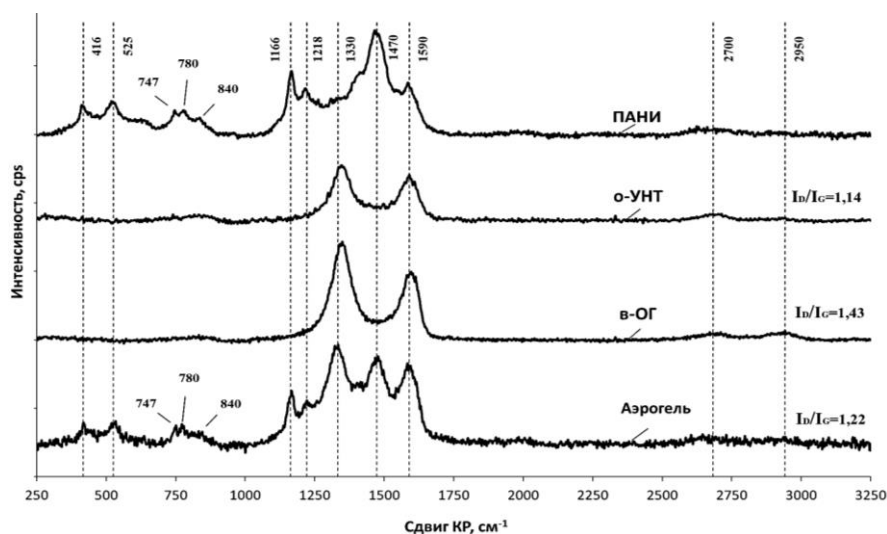


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния исходных веществ и аэрогеля

Fig. 4. Raman-spectra of the initial materials and aerogel

Спектр рассеяния второго порядка (2400–3200 см^{-1}) представлен широкими малоинтенсивными полосами при ~ 2700 (G') и 2950 ($D + D'$) см^{-1} .

ИК-спектр аэрогеля содержит все пики, характерные для исходных компонентов. Значение отношения интенсивностей пиков I_D/I_G для нанокompозита составляет 1,22.

На рис. 5 представлены ИК спектры исходных веществ и полученного материала. Спектры смещены по вертикали относительно истинного положения.

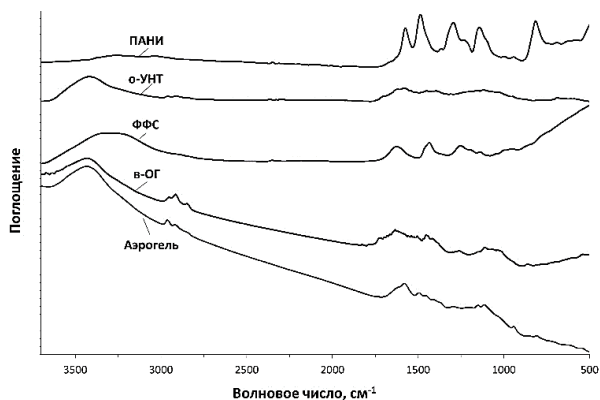


Рис. 5. ИК спектры исходных материалов и аэрогеля
Fig. 5. IR spectra of the initial materials and aerogel

На ИК спектре полученного материала присутствуют пики, обусловленные наличием различных функциональных групп и связей атомов углерода с ними. Пики при 2982, 2943, 2865 см^{-1} вызваны колебаниями связей С-Н в алкильных группах [27]. Такие же пики, как правило, обнаруживаются на спектрах УНТ и ОГ [28].

Пик при 1590 см^{-1} вызван колебаниями связей С=С в ароматических кольцах [29, 30], являющихся структурными звеньями графеновых плоскостей исходных углеродных наноматериалов, а также фрагментами молекул полианилина и фенолформальдегидной смолы.

На поверхности полученного композита присутствуют различные кислородсодержащие группы. Так, пик при 3400 см^{-1} обусловлен колебаниями связей О-Н в гидроксильных группах [29, 30], пики при 1733 и 1635 см^{-1} – колебаниями связей С=О и С-О соответственно. Эти же группы обнаруживаются в составе в-ОГ.

Наличие фрагментов полианилина в композите подтверждается пиками при 1468 см^{-1} и 1313 см^{-1} , обусловленными колебаниями связей С=N во вторичном ароматическом амине, С-N во втором ароматическом амине [30], а также пиком при 822 см^{-1} , обусловленным связью N-H [29]. Заметный пик

1137 см^{-1} соответствует колебательной моде структуры $-\text{NH}^+$ [30, 31]. Можно также предположить наличие в составе широкой полосы в области 3100–3500 см^{-1} дополнительного пика при 3300 см^{-1} , характерного для связей N-H.

Электронодонорные кислород- и азотсодержащие группы, которые идентифицируются по данным ИК-спектроскопии в составе композита, могут являться активными центрами для адсорбции ионов тяжелых металлов благодаря возможности формирования координационных связей.

ОПИСАНИЕ МЕХАНИЗМА АДСОРБЦИИ

Для описания кинетики адсорбции используется широкий ряд подходов и моделей. Модель псевдо-первого порядка в основном используется для анализа данных по адсорбции, полученных при поглощении адсорбентом адсорбатов из водных растворов. Данная модель описывает скорость адсорбции, которая пропорциональна количеству незанятых участков на адсорбентах [32]. Эта кинетическая модель обычно представлена следующим уравнением [33]:

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t))$$

где q_e и q_t – сорбционная емкость в состоянии равновесия и в момент времени t , соответственно (мг/г), k_1 – константа скорости сорбции псевдо-первого порядка (мг/г мин⁻¹).

Кинетическая модель псевдо-второго порядка описывает адсорбцию адсорбатов на адсорбентах, где химическая связь (взаимодействие) между загрязнителями и функциональными группами на поверхности поглотителя определяет его адсорбционную способность. Модель основана на равновесной адсорбции, которая зависит от количества адсорбата, адсорбированного на поверхности адсорбента во времени, и количества адсорбата, адсорбированного при равновесии [34]. Данная модель используется для прогнозирования порядка сорбционного процесса, а также облегчает оценку сорбционной емкости [35]. Уравнение псевдо-второго порядка представлено в следующем виде:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$$

где k_2 – константа скорости сорбции псевдо-второго порядка (г/мг мин⁻¹).

Также часто используется модель Еловича для описания процессов адсорбции, которые следуют кинетике второго порядка с предположением, что поверхность адсорбента является энерге-

тически неоднородной по своей природе, поскольку она демонстрирует различные энергии активации [36, 37]. Модель широко применяется для объяснения процессов хемосорбции.

Модель Еловича представлена следующим выражением:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t),$$

где α (мг/г мин) – начальная скорость адсорбции, β (г/мг) – константа адсорбции, связанная со степенью покрытия поверхности и энергией активации хемосорбции.

Среди диффузионных моделей выделяют внутривещную и внешнюю диффузию и соответствующее математическое описание. Остановимся более подробно на моделях Бойда и Морриса-Вебера.

Модель Бойда предсказывает стадию, лимитирующую скорость процесса адсорбции. Кинетическая модель Бойда представлена следующим выражением [38]:

$$B_t = 0,4977 - \ln(1 - q_t/q_e),$$

где B_t – математическая функция доли достижения равновесия.

Вебер и Моррис заметили, что в большинстве процессов адсорбции поглощение адсорбатов изменяется пропорционально квадратному корню из времени ($t^{1/2}$) [39]. Модель Морриса-Вебера представлена следующим уравнением [40]:

$$q_t = k_{id}\sqrt{t} + C$$

где k_{id} – константа скорости внутривещной диффузии (мг/г мин^{-1/2}); C – параметр, связанный с толщиной пограничного слоя.

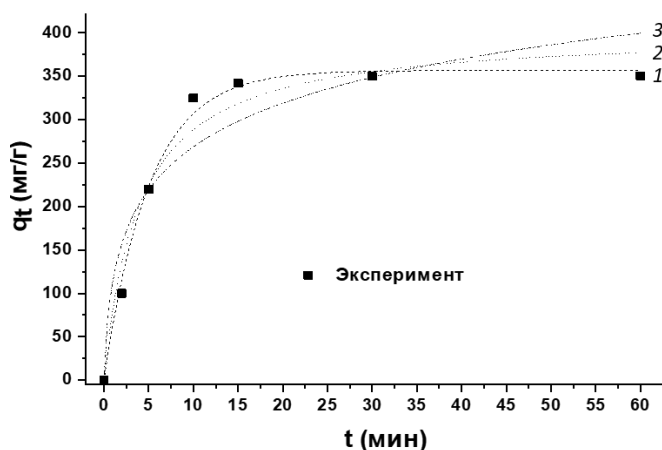


Рис. 6. Графическое представление моделей псевдо-первого (1), псевдо-второго порядков (2) и Еловича (3) для процесса адсорбции ионов Pb(II) на разработанном нанокompозите
Fig. 6. Graphical representation of pseudo-first (1), pseudo-second order (2) and Elovich (3) models for the Pb(II) ions adsorption on the developed nanocomposite

В результате проведения кинетики адсорбции ионов свинца на нанокompозите получена зависимость, приведенная на рис. 6. Адсорбция происходит быстро в течение первых 15 мин., процент удаленного Pb(II) достигает значения около 99% для начальной концентрации 100 мг/л. После дальнейшего увеличения времени контакта адсорбционная способность материала остается почти неизменной.

В табл. 2 обобщены результаты обработки экспериментальных данных моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядков, Еловича, Бойда и Морриса-Вебера для адсорбции ионов Pb(II) на исследуемом материале.

Таблица 2

Параметры кинетических моделей для процесса сорбции Pb(II) на нанокompозите
Table 2. The kinetic models parameters of the Pb(II) sorption on the nanocomposite

Эксперимент	Модель Бойда		Модель Морриса-Вебера			
	R^2	k_{id}	C	R^2		
~350	0,9689	128,39	76,55	0,9947		
	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка			
	k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
	0,1967	356,73	0,9943	0,0006	402,15	0,9672
	Модель Еловича					
	β	α	R^2			
	0,01351	$2,72 \cdot 10^2$	0,9099			

Низкое значение коэффициента корреляции для модели Еловича ($R^2 = 0,9099$) указывает на то, что она имеет слабое соответствие экспериментальным данным.

Расчетное значение q_e кинетики псевдо-второго порядка (402,15 мг/г), которое отклоняется от экспериментального значения q_e (350 мг/г) и $R^2 = 0,9672$ свидетельствует о том, что кинетическая модель псевдо-второго порядка слабо согласуется с результатами эксперимента.

Как можно заметить, уравнение псевдо-первого порядка соответствует данным, полученным в ходе эксперимента лучше, чем другие уравнения ($R^2 = 0,9943$). Кроме того, вычисленное значение q_e из модели псевдо-первого порядка хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Эти данные свидетельствуют о том, что рассматриваемая адсорбционная система соответствует кинетической модели псевдо-первого порядка [41].

Вместе с тем, для изучаемой системы (адсорбент-ионы Pb(II)) свойственны три фазы (адсорбция, поверхностная и внутричастичная диффузия), для определения механизмов диффузии использовались модели Морриса-Вебера и Бойда (табл. 2). Ожидается, что либо диффузия в жидкой пленке, либо диффузия внутри частиц, либо и то, и другое могут контролировать (ограничивать) процесс адсорбции [42]. На рис. 7 экспериментальные данные обработаны в соответствии с моделями Морриса-Вебера и Бойда.

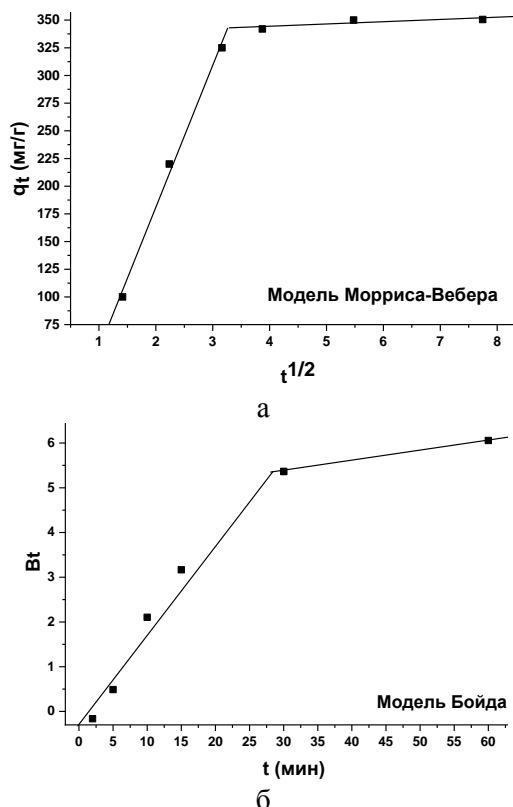


Рис. 7. Графические зависимости, полученные с использованием моделей Морриса-Вебера (а) и Бойда (б) для адсорбции ионов Pb(II) на нанокompозите

Fig. 7. Graphical dependences obtained using the Morris-Weber (a) and Boyd (б) models for the Pb(II) ions adsorption on the nanocomposite

Поскольку значение коэффициента регрессии для модели Бойда имеет низкое значение ($R^2 = 0,9689$), маловероятно, что пленочная диффузия была единственным шагом, ограничивающим скорость. Из рис. 7а видно, что при адсорбции Pb(II) на нанокompозите четко наблюдаются два линейных участка, причем первый линейный участок характеризует собой стадию диффузии внутри частиц, а второй – стадию медленного равновесия. Однако, график зависимости q_t от $t^{1/2}$ не проходит через начало координат, что говорит о том, что внутричастичная диффузия не является лимитирующей стадией процесса. Следовательно, процесс

адсорбции Pb(II) на нанокompозите может носить сложный характер, состоящий одновременно из диффузии в пограничном слое и внутричастичной диффузии [43].

ВЫВОДЫ

В настоящем исследовании разработан гибридный сорбционный материал на основе о-УНТ и в-ОГ, модифицированных полианилином и фенолформальдегидной смолой. Структурные, морфологические, физические и химические свойства нанокompозита изучены с использованием СЭМ и ПЭМ, спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии. Определены параметры пористого пространства: величина удельной поверхности составила $289 \text{ м}^2/\text{г}$, объем микропор – $0,062 \text{ см}^3/\text{г}$. Сорбционные свойства материала были исследованы на примере процесса извлечения ионов Pb^{2+} из водных сред в статических условиях. Кинетика адсорбции была описана с применением моделей псевдо-первого и -второго порядка, Еловича, модели Морриса-Вебера и Бойда. Процесс адсорбции удовлетворительно описывается моделью псевдо-первого порядка, тем самым, указывая на протекание реакции первого порядка между функциональными группами сорбента и ионом металла. Согласно диффузионным моделям, процесс может носить сложный характер, совмещающий диффузию в пограничном слое и внутричастичную диффузию. Таким образом, можно утверждать, что адсорбция протекает в режиме смешанной диффузии с вкладом взаимодействия между химически активными центрами сорбента и ионами металла.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074>.

Эта работа была выполнена на базе Центра коллективного пользования «Получение и применение многофункциональных наноматериалов» (Тамбовский государственный технический университет).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-13-20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074>.

This work has been done using facilities of the shared access center “Production and application of multifunctional nanomaterials” (Tambov State Technical University).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

- Xu J., Cao Z., Zhang Y., Yuan Z., Lou Z., Xu X., Wang X.** A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism. *Chemosphere*. 2018. V. 195. P. 351-364. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.061.
- Azari A., Nabizadeh R., Nasser S., Mahvi A.H., Mesdaghinia A.R.** Comprehensive systematic review and meta-analysis of dyes adsorption by carbon-based adsorbent materials: Classification and analysis of last decade studies. *Chemosphere*. 2020. V. 250. P. 126238. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126238.
- Гатауллин А.Р., Богданова С.А., Галяметдинов Ю.Г.** Адсорбция оксигенированных изононилфенолов на углеродных нанотрубках из водных растворов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 3. С. 46-51. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6192. **Gataullin A.R., Bogdanova S.A., Galyametdinov Yu.G.** Adsorption of ethoxylated isononylphenols on carbon nanotubes from aqueous solutions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 3. P. 46-51. DOI:10.6060/ivkkt.20216403.6192.
- Ding X., Yang S., Zhou S., Zhan Y., Lai Y.** Biomimetic molecule catalysts to promote the conversion of polysulfides for advanced lithium-sulfur batteries. *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. N 38. P. 2003354. DOI: 10.1002/adfm.202003354.
- Gusain R., Kumar N., Ray S.S.** Recent advances in carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification. *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 405. P. 213111. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.213111.
- Yan Y., Zhang M., Gong K., Su L., Guo Z., Mao L.** Adsorption of methylene blue dye onto carbon nanotubes: a route to an electrochemically functional nanostructure and its layer-by-layer assembled nanocomposite. *Chem. Mater.* 2020. V. 30. N 38. P. 2003354. DOI: 10.1021/cm0504182.
- Melezhik A.V., Smolsky G.V., Zelenin A.D., Neskornaya E.A., Alekhina O.V., Burakov A.E., Tkachev A.G.** Synthesis of carbon materials with abnormally high specific surface area. *Adv. Mater. Technol.* 2019. N 2 (14). P. 19-24. DOI: 10.17277/amt.2019.02.pp.019-024.
- Ramezanzadeh M., Asghari M., Ramezanzadeh B., Bahlakeh G.** Fabrication of an efficient system for Zn ions removal from industrial wastewater based on graphene oxide nanosheets decorated with highly crystalline polyaniline nanofibers (GO-PANI): Experimental and ab initio quantum mechanics approaches. *Chem. Eng. J.* 2018. V. 337. P. 385-397. DOI: 10.1016/j.cej.2017.12.102.
- The Vinh L., Ngoc Khiem T., Dang Chinh H., Tuan P.V., Tan V.T.** Adsorption capacities of reduced graphene oxide: effect of reductants. *Mater. Res. Express*. 2019. V. 6. N 7. P. 075615. DOI: 10.1088/2053-1591/ab1862.
- Li J., Meng H., Xie S., Zhang B., Li J., Li L.** Ultra-light, compressible and fire-resistant graphene aerogel as a highly efficient and recyclable adsorbent for organic liquids. *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. N 9. P. 2934-2941. DOI: 10.1039/c3ta14725h.
- Wu L., Qin Z., Zhang L., Meng T., Yu F., Ma J.** CNT-enhanced amino-functionalized graphene aerogel adsorbent for highly efficient removal of formaldehyde. *New J. Chem.* 2017. V. 41. N 7. P. 2527-2533. DOI: 10.1039/c6nj03643k.
- Nardecchia S., Carriazo D., Ferrer M.L., Gutiérrez M.C., Monte F.D.** Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: synthesis and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. N 2. P. 794-830. DOI: 10.1039/c2cs35353a.
- Wan W., Zhang R., Li W., Liu H., Lin Y., Li L., Zhou Y.** Graphene-carbon nanotube aerogel as an ultra-light, compressible and recyclable highly efficient adsorbent for oil and dyes. *Environ. Sci.: Nano*. 2016. V. 3. N 1. P. 107-113. DOI: 10.1039/c5en00125k.
- Lee B., Lee S., Lee M., Jeong D.H., Baek Y., Yoon J., Kim Y.H.** Carbon nanotube-bonded graphene hybrid aerogels and their application to water purification. *Nanoscale*. 2015. V. 7. N 15. P. 6782-6789. DOI: 10.1039/c5nr01018g.
- Gupta V. K., Kumar R., Nayak A., Saleh T.A., Barakat M.A.** Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2013. V. 193. P. 24-34. DOI: 10.1016/j.cis.2013.03.003.
- Zhou G., Wang K.P., Liu H.W., Wang L., Xiao X.F., Dou D.D., Fan Y.B.** Three-dimensional polylactic acid@ graphene oxide/chitosan sponge bionic filter: highly efficient adsorption of crystal violet dye. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V. 113. P. 792-803. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.02.017.
- Hu H., Chang M., Zhang M., Wang X., Chen D.** A new insight into PAM/graphene-based adsorption of water-soluble aromatic pollutants. *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. N 14. P. 8650-8664. DOI: 10.1007/s10853-017-1090-x.
- Sitko R., Musielak M., Zawisza B., Talik E., Gagor A.** Graphene oxide/cellulose membranes in adsorption of divalent metal ions. *RSC Adv*. 2016. V. 6. N 99. P. 96595-96605. DOI: 10.1039/c6ra21432k.
- Dong Z., Zhang F., Wang D., Liu X., Jin J.** Polydopamine-mediated surface-functionalization of graphene oxide for heavy metal ions removal. *J. Solid State Chem.* 2015. V. 224. P. 88-93. DOI: 10.1016/j.jssc.2014.06.030.
- Dai H., Huang Y., Huang H.** Eco-friendly polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose hydrogels reinforced with graphene oxide and bentonite for enhanced adsorption of methylene blue. *Carbohydr. Polym.* 2018. V. 185. P. 1-11. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.12.073.
- Mu B., Tang J., Zhang L., Wang A.** Facile fabrication of superparamagnetic graphene/polyaniline/Fe₃O₄ nanocomposites for fast magnetic separation and efficient removal of dye. *Sci. Rep.* 2017. V. 7. N 1. P. 1-12. DOI: 10.1038/s41598-017-05755-6.
- Xiao J., Lv W., Xie Z., Song Y., Zheng Q.** L-cysteine-reduced graphene oxide/poly (vinyl alcohol) ultralight aerogel as a broad-spectrum adsorbent for anionic and cationic dyes. *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. N 10. P. 5807-5821. DOI: 10.1007/s10853-017-0818-y.
- Gutnik I.V., Dyachkova T.P., Rukhov A.V., Burakova E.A., Tugolukov E.N., Alekseev S.Yu., Kodirov B.B., Titova G.A.** Polyaniline/carbon nanotubes composites: kinetic laws of synthesis, morphology and properties. *Adv. Mater. Technol.* 2018. N 4. P. 54-68. DOI: 10.17277/amt.2018.04.pp.054-068.
- Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W.** Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. N 9-10. P. 1051-1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
- Ayad M., Zaghlool S.** Nanostructured crosslinked polyaniline with high surface area: Synthesis, characterization and adsorption for organic dye. *Chem. Eng. J.* 2012. V. 204. P. 79-86. DOI: 10.1016/j.cej.2012.07.102.

26. **Aung W.M., Marchenko M.V., Troshkina I.D., Burakova I.V.** Scandium adsorption from sulfuric-chloride solutions by PANI/CNTs nanocomposite. *Adv. Mater. Technol.* 2019. V. 16. N 4. P. 58-65. DOI: 10.17277/amt.2019.04.pp.058-065.
27. **Salimikia I., Heydari R., Yazdankhah F.** Polyaniline/graphene oxide nanocomposite as a sorbent for extraction and determination of nicotine using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detector. *J. Iran. Chem. Soc.* 2018. V. 15. N 7. P. 1593-1601. DOI: 10.1007/s13738-018-1357-4.
28. **Saxena M., Lochab A., Saxena R.** Asparagine functionalized MWCNTs for adsorptive removal of hazardous cationic dyes: Exploring kinetics, isotherm and mechanism. *Surf. Interfac.* 2021. V. 25. P. 101187. DOI: 10.1016/j.surfin.2021.101187.
29. **Kragulj M., Tričković J., Dalmacija B., Kukovec A., Kónya Z., Molnar J., Rončević S.** Molecular interactions between organic compounds and functionally modified multiwalled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* 2013. V. 225. P. 144-152. DOI: 10.1016/j.cej.2013.03.086.
30. **Yang Y., Wang W., Li M., Wang H., Zhao M., Wang C.** Preparation of PANI grafted at the edge of graphene oxide sheets and its adsorption of Pb (II) and methylene blue. *Polymer Compos.* 2018. V. 39. N 5. P. 1663-1673. DOI: 10.1002/pc.24114.
31. **Yan J., Huang Y., Wei C., Zhang N., Liu P.** Covalently bonded polyaniline/graphene composites as high-performance electromagnetic (EM) wave absorption materials. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.* 2017. V. 99. P. 121. DOI: 10.1016/j.compositesa.2017.04.016 -128.
32. **Hui Q., Lu L.V., Pan B.-C., Zhang Q.J., Zhang W.-M., Zhang Q.-X.** Critical review of adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Univ.-Sci. A.* 2009. V. 10. P. 716-724. DOI: 10.1631/jzus.A0820524.
33. **Kazeem T.M., Lateef S.A., Ganiyu S.A., Qamaruddin M., Tminu A., Sulaiman K.O., Jilani S.M.S., Ahooshani K.** Aluminum-modified activated carbon as efficient adsorbent for cleaning cationic dye in wastewater. *J. Cleaner Product.* 2018. V. 205. P. 303-312. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.09.114.
34. **Ho Y.** Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 136. P. 681-689. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.043.
35. **Nethaji S., Sivasamy A., Mandal A.B.** Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Julans regia* shell biomass. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 10. P. 231-242. DOI: 10.1007/s13762-012-0112-0.
36. **Peres Marin A.B., Aguilar M.I., Meseguer V.F., Ortuno J.F., Saez J., Llorens M.** Biosorption of chromium (III) by orange (citrus cinensis) waste: batch and continuous studies. *Chem. Eng. J.* 2009. V. 155. P. 199-206. DOI: 10.1016/j.cej.2009.07.034.
37. **Hussein Z., Kumar R., Meghavatu D.** Kinetics and thermodynamics of adsorption process using a spent-FCC catalyst. *Int. J. Eng. Technol.* 2018. V. 7. P. 284-287. DOI: 10.14419/ijet.v7i4.5.20090.
38. **Badruzzman M., Westerhoff P., Knappe D.R.U.** Intra particle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Res.* 2014. V. 38. P. 4002-4012. DOI: 10.1016/j.watres.2004.07.007.
39. **Ben Hamissa A.M., Brouers F., Ncibi M.C., Seffen M.** Kinetic modeling on methylene blue sorption onto agave americana fibers: fractal kinetics and regeneration studies. *Separat. Sci. Technol.* 2014. V. 48. P. 2834-2842. DOI: 10.1080/01496395.2013.809104.
40. **Vadivelan V., Vasanth K.K.** Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 286. P. 90-100. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.01.007.
41. **Burakova I.V., Burakov A.E., Tkachev A.G., Troshkina I.D., Veselova O.A., Babkin A.V., Aung M.W., Ali I.** Kinetics of the adsorption of scandium and cerium ions in sulfuric acid solutions on a nanomodified activated carbon. *J. Molec. Liq.* 2018. V. 253. P. 277-283. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.01.063.
42. **Ahmad M., Bachmann R.T., Khan M.A., Edyvean R.G.J., Farooq U., Athar M.M.** Dye removal using carbonized biomass, isotherm and kinetic studies. *Desalinat. Water Treat.* 2015. V. 53. P. 2289-2298. DOI: 10.1080/19443994.2013.867818.
43. **Luo X.P., Fu S.Y., Du Y.M., Guo J.Z., Li B.** Adsorption of methylene blue and malachite green from aqueous solution by sulfonic acid group modified MIL-101. *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. V. 237. P. 268-274. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.09.032.

Поступила в редакцию 15.09.2022

Принята к опубликованию 13.12.2022

Received 15.09.2022

Accepted 13.12.2022